

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 2 月 20 日 (20.02.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/014174 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08F 255/00, C09J 151/06 LIMITED [JP/JP]; 〒541-8550 大阪府 大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/08002
- (22) 国際出願日: 2002 年 8 月 6 日 (06.08.2002) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 森 俊樹 (MORI, Toshiki) [JP/JP]; 〒553-0006 大阪府 大阪市福島区吉野 1-2-2 2-6 0 2 Osaka (JP). 大井 伸夫 (OI, Nobuo) [JP/JP]; 〒275-0015 千葉県 習志野市 鷺沼台 4-3-1 3 Chiba (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2001-240720 2001 年 8 月 8 日 (08.08.2001) JP (74) 代理人: 久保山 隆, 外 (KUBOYAMA, Takashi et al.); 〒541-8550 大阪府 大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY,

/続葉有/

(54) Title: MODIFIED OLEFIN COPOLYMER

(54) 発明の名称: オレフィン系共重合体変性物

(57) Abstract: A modified olefin copolymer characterized by being obtained by graft-polymerizing an alkenylaromatic hydrocarbon and/or an unsaturated carboxylic acid with an olefin copolymer comprising repeating units derived from a linear α -olefin and/or ethylene and repeating units derived from the following vinyl compound (I) or (II); and an adhesive which contains the resin as an active ingredient. The adhesive has further improved adhesion to adherends such as olefin resins, e.g., polyethylene and polypropylene. Vinyl compound (I): a vinyl compound represented by $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$, wherein the substituent R has steric parameters E_s and B_1 of -1.64 or smaller and 1.53 or larger, respectively. Vinyl compound (II): a vinyl compound represented by $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}'$, wherein the substituent R' is a secondary alkyl or tertiary alkyl group.

(57) 要約:

直鎖状 α -オレフィン及び/又はエチレンから誘導される繰り返し単位と、下記ビニル化合物 (I) 又は (II) から誘導される繰り返し単位とを含有するオレフィン系共重合体に、アルケニル芳香族炭化水素及び/又は不飽和カルボン酸類をグラフト重合せしめてなることを特徴とするオレフィン系共重合体変性物、及び該樹脂を有効成分としポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂等の被着体に対する接着性をさらに向上せしめた接着剤を提供する。

ビニル化合物 (I): $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ で表され、置換基 R の立体パラメータ E_s が -1.64 以下であり、かつ B_1 が 1.53 以上であるビニル化合物。

ビニル化合物 (II): $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}'$ で表され、置換基 R' が 2 級アルキル基または 3 級アルキル基であるビニル化合物。



(81) 指定国 (国内): CA, CN, KR, SG, US.

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

オレフィン系共重合体変性物

技術分野

本発明は、オレフィン系共重合体変性物、該変性物を有効成分とする接着剤、該接着剤を使用する基材の接着方法および該接着剤と基材とを積層してなる積層体に関するものである。

背景技術

ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂等の基材に対する接着性に優れた樹脂は、家電製品のハウジング、自動車の外装用品等の接着剤、塗料などに幅広く使用されている。本発明者らは、既に、エチレン及び／又は直鎖状 α -オレフィンと、嵩高いアルキル基を有するビニル化合物とのオレフィン系共重合体が優れた接着性を示すことを提案している（特願2001-200548号）。

本発明の課題は、オレフィン系樹脂などの基材に対する接着性をさらに向上せしめた樹脂、該樹脂を有効成分とする接着剤、該接着剤を使用する基材の接着方法および該接着剤と基材とを積層してなる積層体を提供することである。

発明の開示

本発明の第一は、直鎖状 α -オレフィン及び／又はエチレンから誘導される繰返し単位と、下記ビニル化合物（I）又は（II）から誘導される繰返し単位とを含有するオレフィン系共重合体に、アルケニル芳香族炭化水素及び／又は不飽和カルボン酸類をグラフト重合せしめてなることを特徴とするオレフィン系共重合体変性物に係るものである。

ビニル化合物（I）： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ で表され、置換基Rの立体パラメータ E_s が-1.64以下であり、かつ置換基Rの立体パラメータ B_1 が1.53以上であるビニル化合物。

ビニル化合物（II）： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}'$ で表され、置換基 R' が2級アルキル

基または3級アルキル基であるビニル化合物。

本発明の第二は、上記オレフィン系共重合体変性物を有効成分とする接着剤に係るものである。

本発明の第三は、上記接着剤を使用する基材の接着方法に係るものである。

本発明の第四は、上記接着剤と基材とを積層してなる積層体に係るものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明のオレフィン系共重合体変性物は、直鎖状 α -オレフィン及び／又はエチレンから誘導される繰返し単位と、下記ビニル化合物(I)又は(II)から誘導される繰返し単位とを含有するオレフィン系共重合体に、アルケニル芳香族炭化水素及び／又は不飽和カルボン酸類をグラフト重合せしめてなるオレフィン系共重合体変性物である。

ビニル化合物(I): $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ で表され、置換基Rの立体パラメータ E_s が -1.64 以下であり、かつ置換基Rの立体パラメータ B_1 が 1.53 以上であるビニル化合物。

ビニル化合物(II): $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}'$ で表され、置換基 R' が2級アルキル基または3級アルキル基であるビニル化合物。

ビニル化合物(I)における立体パラメータ E_s および B_1 は、置換基Rの立体的嵩高さを表すパラメータ(E_s は三次元的な広がり、 B_1 は二次元的な広がり)であり、文献(C. Hansch and A. Leo: "Exploring QSAR Fundamentals and Applications in Chemistry and Biology" Chapter 3 (ACS Professional Reference Book, Washington, DC (1995)))に記載されている方法で求める。

以下に、ビニル化合物(I)を例示し、その立体パラメータを示す。

化合物名	E s	B 1
3-メチル-1-ブテン	-1.71	1.90
3-メチル-1-ペンテン	-2.37	1.90
ビニルシクロペンタン	-1.75	1.90
ビニルシクロヘキサン	-1.81	1.91
4, 4-ジメチル-1-ペンテン	-2.91	2.47
3-エチル-1-ペンテン	-3.12	2.13
3, 3-ジメチル-1-ブテン	-2.78	2.60
3, 3-ジメチル-1-ペンテン	-3.40	2.60
3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキセン	-3.09	1.90
3, 4-ジメチル-1-ペンテン	-3.05	1.90
3, 4, 4-トリメチル-1-ペンテン	-4.57	1.90
3-エチル-4-メチル-1-ペンテン	-4.35	1.90
3, 3-ジメチル-4-メチル-1-ペンテン	-4.66	2.60

参考のため、以下に、嵩高くない置換基を有するビニル化合物を例示し、その立体パラメータを示す。

化合物名	E s	B 1
プロピレン	-1.24	1.52
1-ブテン	-1.31	1.52
1-オクテン	-1.54	1.52
スチレン	-1.01	1.71

本発明に用いられるビニル化合物 (I) 及び (II) としては、より嵩高い置換基を有するものがより好適に用いられる。得られるオレフィン系共重合体変性物の弾性回復性や遅延回復性を高める観点から、ビニル化合物 (I) の置換基 R の立体パラメータ E s は、-1.64 以下であるが、好ましくは -1.70 以下であり、より好ましくは -1.72 以下であり、特に好ましくは、-1.75 以下であり、ビニル化合物 (I) の置換基 R の立体パラメータ B 1 は、1.53 以上

であるが、好ましくは1.70以上であり、より好ましくは1.91以上である。
また、本発明のオレフィン系共重合体変性物の前駆体であるオレフィン系共重合体の重合活性をより高める観点から、ビニル化合物(I)の置換基Rの立体パラメータE_sは、好ましくは-3.10以上であり、より好ましくは-2.80以上であり、特に好ましくは-2.35以上であり、最も好ましくは-2.10以上であり、ビニル化合物(I)の置換基Rの立体パラメータB₁は、好ましくは2.90以下であり、より好ましくは2.70以下であり、特に好ましくは2.60以下である。

ビニル化合物(I)としては、置換基Rが炭化水素基であるものが好適であり、中でも置換基Rが飽和炭化水素基であるビニル化合物(I)より好適である。さらに、置換基Rが環状アルキル基であるビニル化合物(I)が特に好適であり、具体例としては、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロオクタンなどがあげられる。中でも置換基Rがシクロヘキシル基であるビニル化合物(I)が最も好適である。

ビニル化合物(II)の置換基R'は2級アルキル基または3級アルキル基であり、2級アルキル基としては炭素原子数3~20の2級アルキル基が好ましく、3級アルキル基としては炭素原子数4~20の3級アルキル基が好ましい。R'はシクロアルキル基であってもよく、シクロアルキル基としては、3~16員環を有するシクロアルキル基が好ましく、3~10員環を有する炭素原子数3~20のシクロアルキル基がより好ましい。置換基R'としては、3~10員環を有する炭素原子数3~20のシクロアルキル基、炭素原子数4~20の3級アルキル基が好ましい。

ビニル化合物(II)の具体例としては、ビニルシクロプロパン、ビニルシクロブタン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘプタン、ビニルシクロオクタン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ヘキセン、3-メチル-1-ヘプテン、3-メチル-1-オクテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、3,3-ジメチル-1-ペンテン、3,3-ジメチル-1-ヘキセン、3,3-ジメチル-1-ヘプテン、3,3-ジメチル-1-オクテン、3,4-ジメチル-1-ペンテン、3,4-ジメチル-1

ーヘキセン、3, 4-ジメチル-1-ヘプテン、3, 4-ジメチル-1-オクテン、3, 5-ジメチル-1-ヘキセン、3, 5-ジメチル-1-ヘプテン、3, 5-ジメチル-1-オクテン、3, 6-ジメチル-1-ヘプテン、3, 6-ジメチル-1-オクテン、3, 7-ジメチル-1-オクテン、3, 3, 4-トリメチル-1-ペンテン、3, 3, 4-トリメチル-1-ヘキセン、3, 3, 4-トリメチル-1-ヘプテン、3, 3, 4-トリメチル-1-オクテン、3, 4, 4-トリメチル-1-ペンテン、3, 4, 4-トリメチル-1-ヘキセン、3, 4, 4-トリメチル-1-ヘプテン、3, 4, 4-トリメチル-1-オクテン、5-ビニル-2-ノルボルネン、1-ビニルアダマンタン、4-ビニル-1-シクロヘキセンなどがあげられる。

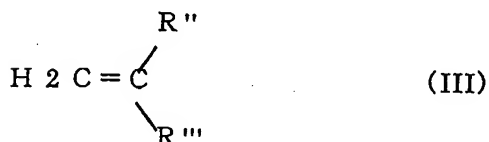
好ましいビニル化合物 (II) は、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロヘプタン、ビニルシクロオクタン、5-ビニル-2-ノルボルネン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ヘキセン、3, 3-ジメチル-1-ブテン、3, 3-ジメチル-1-ペンテン、3, 4-ジメチル-1-ペンテン、3, 5-ジメチル-1-ヘキセン、3, 3, 4-トリメチル-1-ペンテン、3, 4, 4-トリメチル-1-ペンテンである。より好ましいビニル化合物 (II) は、ビニルシクロヘキサン、ビニルノルボルネン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3, 3-ジメチル-1-ブテン、3, 4-ジメチル-1-ペンテン、3, 3, 4-トリメチル-1-ペンテンである。更に好ましいビニル化合物 (II) は、ビニルシクロヘキサン、3, 3-ジメチル-1-ブテンである。最も好ましいビニル化合物 (II) は、ビニルシクロヘキサンである。

本発明に用いられるオレフィン系共重合体において、ビニル化合物 (I) 及び (II) の単量体単位の含有量としては、該オレフィン系共重合体を構成する全ての単量体単位100モル%に対して、通常、0.1~99モル%であり、得られるオレフィン系共重合体変性物の硬度及び接着剤の接着性の観点から、好ましくは1~90モル%、とりわけ好ましくは1~80モル%である。ビニル化合物 (I) 及び (II) の単量体単位の含有量は、 ^1H -NMRスペクトルや ^{13}C -NMRスペクトルを用いて求めることができる。

本発明で用いられる直鎖状 α -オレフィン、直鎖状 α -オレフィンであり、好ましくは、炭素数3～20の直鎖状 α -オレフィンである。具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ナノデセン、1-エイコセン等の直鎖状オレフィン類等が挙げられる。中でも、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましく、とりわけプロピレンが好適である。

本発明で用いられるオレフィン系共重合体において、エチレン単位および直鎖状 α -オレフィン単位の合計含有量としては、該オレフィン系共重合体を構成する全ての単量体単位100モル%に対して、通常、1～99.9モル%であり、好ましくは10～99モル%、とりわけ好ましくは20～99モル%である。

本発明で用いられるオレフィン系共重合体は、エチレン及び/又は直鎖状 α -オレフィンと、ビニル化合物(I)又は(II)とを共重合して得られるものであり、さらに付加重合可能な単量体を共重合せしめてもよい。ここで、付加重合可能な単量体とは、エチレン、直鎖状 α -オレフィン、ビニル化合物(I)および(II)を除く単量体であって、エチレン、直鎖状 α -オレフィン、ビニル化合物(I)又は(II)と付加重合可能な単量体であり、該単量体の炭素数は、通常、3～20程度である。付加重合可能な単量体の具体例としては、環状オレフィン、下記一般式(III)



(式中、R''、R'''は、それぞれ独立に、直鎖状、分枝状あるいは環状の炭素数1～18程度のアルキル基、またはハロゲン原子等を表す。)

で表されるビニリデン化合物、ジエン化合物、ハロゲン化ビニル、アルキル酸ビニル、ビニルエーテル類、アクリロニトリル類などが挙げられる。

環状オレフィンとしては、例えば、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン、3-メチルシクロペンテン、4-メチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、5-ベンジル-2-ノルボルネン、2-テトラシクロドデセン、2-トリシクロドデセン、2-トリシクロウンデセン、2-ペンタシクロペンタデセン、2-ペンタシクロヘキサデセン、8-メチル-2-テトラシクロドデセン、8-エチル-2-テトラシクロドデセン、5-アセチル-2-ノルボルネン、5-アセチルオキシ-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-エトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-シアノ-2-ノルボルネン、8-メトキシカルボニル-2-テトラシクロドデセン、8-メチル-8-メトキシカルボニル-2-テトラシクロドデセン、8-シアノ-2-テトラシクロドデセン等が挙げられる。より好ましい環状オレフィンは、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン、2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、2-テトラシクロドデセン、2-トリシクロドデセン、2-トリシクロウンデセン、2-ペンタシクロペンタデセン、2-ペンタシクロヘキサデセン、5-アセチル-2-ノルボルネン、5-アセチルオキシ-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-シアノ-2-ノルボルネンであり、特に好ましくは2-ノルボルネン、2-テトラシクロドデセンである。

ビニリデン化合物としては、例えば、イソブテン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ヘキセン、2-メチル-1-ヘプテン、2-メチル-1-オクテン、2,3-ジメチル-1-ブテン、2,3-ジメチル-1-ペンテン、2,3-ジメチル-1-ヘキセン、2,3-ジメチル-1-ヘプテン、2,3-ジメチル-1-オクテン、2,4-ジメチル-1-ペンテン、2,4,4-トリメチル-1-ペンテン、塩化ビニリデン等が挙げられる。特に好ましいビニリデン化合物はイソブテン、2,3-ジメチル-1-ブテン、2,4,4-トリメチル-1-ペンテンである。

ジエン化合物としては、例えば、1, 3-ブタジエン、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 5-シクロオクタジエン、2, 5-ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-アリル-2-ノルボルネン、4-ビニル-1-シクロヘキセン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等が挙げられる。特に好ましいジエン化合物は1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン、2, 5-ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン、4-ビニル-1-シクロヘキセン、5-エチリデン-2-ノルボルネンである。

アルキル酸ビニルとしては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなどが挙げられ、ビニルエーテル類としては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテルなどが挙げられる。ハロゲン化ビニルとしては、例えば、塩化ビニルなどが挙げられ、アクリロニトリル類としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられる。

オレフィン系共重合体における付加重合可能な単量体単位の含有量としては、通常、得られる接着剤のポリプロピレンに対する接着性を損なわない範囲であり、具体的な含有量としては、該オレフィン系共重合体を構成するすべての単量体単位100モル%に対して約5モル%程度以下、好ましくは1モル%以下、とりわけ好ましくは実質的に付加重合可能な単量体単位の含有しない程度の含有量である。

本発明で用いられるオレフィン系共重合体の製造方法としては、例えば、イソプロピリデンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリドおよびメチルアルモキサンを接触させて得られる触媒の存在下、エチレン及び/又は α -オレフィンと、ビニル化合物(I)及び/又は(II)とを共重合する方法などが挙げられる。中でも特願2000-311778号に記載の方法に準じて製造する方法が好適である。

本発明における重合体は、重合体骨格中に、ビニル化合物(I)及び/又はビニル化合物(II)由来の3級炭素原子同士が、ビニル化合物(I)及び/又はビニル化合物(II)由来の1個のメチレン基により隔てられた構造を有する。例え

ば、エチレンとビニルシクロヘキサンとの共重合体では、シクロヘキシル基が結合した炭素原子同士が1個のメチレン基によって隔てられた構造を有する。もちろん、該炭素原子同士が2個や3個以上のメチレン基によって隔てられた構造を有していてもよい。上記構造は、ビニル化合物重合体を ^{13}C -NMR解析することにより確認できる。

本発明に用いられるオレフィン系共重合体の分子量分布 ($M_w/M_n = [\text{重量平均分子量}] / [\text{数平均分子量}]$) は、通常、1.5～10.0であり、好ましくは1.5～7.0、とりわけ好ましくは1.5～5.0である。該オレフィン系共重合体の分子量分布が小さすぎる又は大きすぎると、得られる接着剤の機械的強度および透明性が向上する傾向にあることから好ましい。

なお、本明細書において、重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ (GPC) を用い、ポリスチレン (分子量688～400,000) 標準物質で校正して求めた値である。

また、機械的強度の観点から、該オレフィン系共重合体の重量平均分子量 (M_w) は、通常、5,000～1,000,000であり、好ましくは10,000～500,000であり、とりわけ好ましくは15,000～400,000である。該オレフィン系共重合体の重量平均分子量が大きいと、得られる接着剤の機械的強度が向上する傾向にあることから好ましく、該オレフィン系共重合体の重量平均分子量が小さいと、該オレフィン系共重合体の流動性が向上する傾向にあることから好ましい。

本発明で用いられるオレフィン系共重合体は、機械的強度の観点から極限粘度 $[\eta]$ の値は、通常、0.08～10.0 dl/g 程度であり、好ましくは0.10～3.0 dl/g 程度であり、とりわけ好ましくは0.15～2.0 dl/g 程度である。

本発明におけるオレフィン系共重合体変性物とは、かくして得られたオレフィン系共重合体にアルケニル芳香族炭化水素及び/又は不飽和カルボン酸類をグラフト重合せしめてなるオレフィン系共重合体変性物である。オレフィン系共重合体にアルケニル芳香族炭化水素をグラフト重合せしめてなるオレフィン系共重合体変性物についてまず説明すると、該変性物におけるアルケニル芳香族炭化水素

の含有量は、本発明のオレフィン系共重合体変性物 100 重量%に対して、通常、0.01～30 重量%であり、好ましくは 0.05～10 重量%、とりわけ好ましくは 0.1～5 重量%である。アルケニル芳香族炭化水素のグラフト重合量が多いと、該変性物の接着力が向上する傾向にあり、また、アルケニル芳香族炭化水素のグラフト重合量がこの範囲より少ないと、該変性物の熱安定性が向上する傾向にある。

本発明で使用するアルケニル芳香族炭化水素としては、例えば、炭素数 6～25 程度の芳香族炭化水素基を有するアルケニル化合物が挙げられ、具体的には、フェニル基、トリル基、キシリル基、第 3 級ブチルフェニル基、ビニルフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、アントラセニル基等を有するアルケニル化合物が挙げられる。アルケニル芳香族炭化水素基の中でも、フェニル基、トリル基、キシリル基、第 3 級ブチルフェニル基、ビニルフェニル基、ナフチル基等を有するアルケニル芳香族炭化水素基が好ましい。

アルケニル芳香族炭化水素の具体例としては、スチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-エチルスチレン、m-エチルスチレン、o-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、3,4-ジメチルスチレン、3,5-ジメチルスチレン、3-メチル-5-エチルスチレン、p-第 3 級ブチルスチレン、p-第 2 級ブチルスチレンなどのアルキルスチレン；2-フェニルプロピレン、2-フェニルブテン等のアルケニルベンゼン；1-ビニルナフタレン等のビニルナフタレンなどが挙げられる。アルケニル芳香族炭化水素として、2 種類以上のアルケニル芳香族炭化水素を用いてもよい。

アルケニル芳香族炭化水素の中でも、スチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-第 3 級ブチルスチレン、2-フェニルプロピレン、1-ビニルナフタレンが好ましく、とりわけスチレンが好適である。

次に、オレフィン系共重合体に不飽和カルボン酸類をグラフト重合せしめてなるオレフィン系共重合体変性物について説明すると、該変性物 100 重量%に対する不飽和カルボン酸類のグラフト重合量としては、通常、0.01～20 重量%、好ましくは 0.05～10 重量%、とりわけ好ましくは 0.1～5 重量%である。

不飽和カルボン酸類のグラフト重合量が多いと、該変性物の接着力が向上する傾向にあり、また、不飽和カルボン酸類のグラフト重合量が少ないと、該変性物の熱安定性が向上する傾向にある。

本発明で使用される不飽和カルボン酸類としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ナジック酸、メチルナジック酸、ハイミック酸、アングリカ酸、テトラヒドロフタル酸、ソルビン酸、メサコン酸などの不飽和カルボン酸；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水ナジック酸、無水メチルナジック酸、無水ハイミック酸などの不飽和カルボン酸無水物；アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸-*n*-ブチル、メタクリル酸-*n*-ブチル、アクリル酸-*i*-ブチル、メタクリル酸-*i*-ブチル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、フマル酸モノメチルエステル、フマル酸ジメチルエステル、イタコン酸モノメチルエステル、イタコン酸ジメチルエステルなどの不飽和カルボン酸エステル；アクリルアミド、メタクリルアミド、マレイン酸モノアミド、マレイン酸ジアミド、マレイン酸-*N*-モノエチルアミド、マレイン酸-*N*, *N*-ジエチルアミド、マレイン酸-*N*-モノブチルアミド、マレイン酸-*N*, *N*-ジブチルアミド、フマル酸モノアミド、フマル酸ジアミド、フマル酸-*N*-モノエチルアミド、フマル酸-*N*, *N*-ジエチルアミド、フマル酸-*N*-モノブチルアミド、フマル酸-*N*, *N*-ジブチルアミドなどの不飽和カルボン酸アミド；マレイミド、*N*-ブチルマレイミド、*N*-フェニルマレイミドなどの不飽和カルボン酸イミド；塩化マレオイルなどの不飽和カルボン酸ハライド；アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、メタクリル酸カリウムなどの不飽和カルボン酸金属塩などが挙げられる。また、上記の不飽和カルボン酸類を組み合わせ使用してもよい。不飽和カルボン酸類としては、中でも無水マレイン酸が好ましい。

オレフィン系共重合体変性物の製造方法としては、例えば、オレフィン系共重合体を溶解させたのち、アルケニル芳香族炭化水素及び／又は不飽和カルボン酸類を添加してグラフト重合せしめる方法、オレフィン系共重合体をトルエン、キ

シレンなどの溶媒に溶解したのち、アルケニル芳香族炭化水素及び／又は不飽和カルボン酸類を添加してグラフト重合せしめる方法などが挙げられる。上記の製造方法は、通常、約40～350℃程度の温度で行われる。

アルケニル芳香族炭化水素及び／又は不飽和カルボン酸類をオレフィン系重合体にグラフト重合させるためには、通常、ラジカル開始剤の存在下に重合を実施する。ラジカル開始剤の使用量としては、通常、オレフィン系共重合体1kgに対して0.001～0.5モル、好ましくは0.005～0.1モルである。

ラジカル開始剤としては、例えば、メチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノンペルオキシド、メチルシクロヘキサノンペルオキシド、メチルアセトアセテートペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス(tert-ブチルペルオキシ)オクタン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルペルオキシ)バレレート、2,2-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ブタン、tert-ブチルハイドロペルオキシド、クメンハイドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロペルオキシド、パラメンタンハイドロペルオキシド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジハイドロペルオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、 α , α' -ビス(tert-ブチルペルオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、1,4-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、アセチルペルオキシド、イソブチリルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、デカノイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド、コハク酸ペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、m-トルノイルペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシジカーボネイト、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネイト、ジ-n-プロピルペルオキシジ

カーボネイト、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネイト、ジミリスチルペルオキシジカーボネイト、ジ-2-エトキシエチルペルオキシジカーボネイト、ジメトキシイソプロピルペルオキシカーボネイト、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)ペルオキシジカーボネイト、ジアリルペルオキシジカーボネイト、tert-ブチルペルオキシアセテイト、tert-ブチルペルオキシイソブチレイト、tert-ブチルペルオキシピバレイト、tert-ブチルペルオキシネオデカノエイト、クミルペルオキシネオデカノエイト、tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエイト、tert-ブチルペルオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエイト、tert-ブチルペルオキシラウレイト、tert-ブチルペルオキシベンゾエイト、ジ-tert-ブチルペルオキシイソフタレイト、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルペルオキシ)-3-ヘキシン、tert-ブチルペルオキシマレイン酸、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネイト、クミルペルオキシオクトエイト、tert-ヘキシルペルオキシネオデカネイト、tert-ヘキシルペルオキシピバレイト、tert-ブチルペルオキシネオヘキサノエイト、tert-ヘキシルペルオキシネオヘキサノエイト、クミルペルオキシネオヘキサノエイト、アセチルシクロヘキシルスルフォニルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシアリルカーボネイトなどの有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソプロピオニトリル、ジメチルアゾイソブチレートなどのアゾ化合物などが挙げられる。

本発明におけるオレフィン系共重合体変性物は、通常、分子量分布(M_w/M_n)が、1.5~10であり、好ましくは1.5~7、とりわけ好ましくは1.5~5である。分子量分布が小さいと、該変性物の接着性が向上する傾向にある。該変性物の分子量分布は、前記のオレフィン系共重合体の分子量分布と同様に測定することができる。

本発明におけるオレフィン系共重合体変性物は、機械的強度の観点から極限粘度 $[\eta]$ の値は、通常、0.08~10.0 dl/gであり、好ましくは0.1~3.0 dl/gであり、とりわけ好ましくは0.15~2.0 dl/gである。

かくして得られたオレフィン系共重合体変性物は、例えば、接着剤、粘着剤、接着剤の改質剤、ヒートシール剤、塗料、塗料用プライマー、フィルム、シート、構造材料、建築材料、自動車部品、電気・電子製品、包装材料などに使用し得る。中でも、その優れた接着性から、接着剤、粘着剤、接着剤の改質剤、ヒートシール剤、塗料、塗料用プライマーなどに好適に用いられ、とりわけ、接着剤に好適である。

本発明の接着剤はオレフィン系共重合体変性物を有効成分とする接着剤であり、接着性を損なわない範囲でフェノール系安定剤、フォスファイト系安定剤、アミン系安定剤、アミド系安定剤、老化防止剤、耐候安定剤、沈降防止剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤などの安定剤；揺変剤、増粘剤、消泡剤、表面調整剤、耐候剤、顔料、顔料分散剤、帯電防止剤、滑剤、核剤、難燃剤、油剤、染料などの添加剤；酸化チタン（ルチル型）、酸化亜鉛などの遷移金属化合物、カーボンブラック等の顔料；ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウム繊維、ウオラストナイト、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、タルク、ガラスフレーク、硫酸バリウム、クレー、カオリン、微粉末シリカ、マイカ、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、アルミナ、セライトなどの無機、有機の充填剤等を本発明の接着剤に含有していてもよい。

さらに、接着剤は、水、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、メタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類等の溶剤を含有していてもよい。接着剤における溶媒の含有量は、オレフィン系共重合体変性物 1 重量部に対して、通常、1.5 ～ 30 重量部程度、好ましくは 2 ～ 20 重量部程度である。接着剤が溶媒を含有する場合には、オレフィン系共重合体変性物、安定剤、添加剤、顔料、充填剤等が溶媒に溶解していても分散していてもよい。

本発明の積層体は本発明の接着剤と基材とを積層してなるものである。基材としては、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレン

共重合体などのオレフィン系樹脂；ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリアミド樹脂、(メタ) アクリレート樹脂、エチレン・(メタ) アクリレート共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体等の極性基含有熱可塑性樹脂；エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ユリア樹脂などの極性基含有熱硬化性樹脂；金属、ガラス、セメントなどの無機材料；紙、木材などのセルロース系高分子材料などが挙げられる。また、積層体には、2種類以上の異なった種類の基材を使用してもよい。基材の中でも極性基含有熱可塑性樹脂およびポリオレフィン系樹脂が好ましく、とりわけ、ポリプロピレンが好適である。

基材には、例えば、前記の安定剤、添加剤、顔料、充填剤、溶剤等を含有していてもよい。

本発明の基材の形状としては、例えば、極性基含有熱可塑性樹脂または極性基含有熱硬化性樹脂に、顔料、溶剤などを含有してなる溶液；加飾フィルムなどのフィルム、シート等の形状が挙げられる。中でも、極性基含有熱可塑性樹脂または極性基含有熱硬化性樹脂に、顔料、溶剤などを含有してなる溶液状の基材を塗料として積層せしめることができる。塗料としては、極性基含有熱可塑性樹脂または極性基含有熱硬化性樹脂を混合して使用してもよい、また、得られた塗料を複数回塗装してもよい。また、基材としては、オレフィン系樹脂および該樹脂の主鎖オレフィン結合を水素添加した水添物などのシート又はフィルムも好適である。

本発明の積層体の製造方法としては、例えば、基材、シート状の接着剤、基材とを順次積層したのち熱プレスする方法；基材の上に溶液状の接着剤を塗布したのち溶媒を乾燥し他の基材を積層する方法；基材の上に溶液状の接着剤、溶液状の基材を塗布したのち加熱することにより接着、積層する方法；基材、シート状の接着剤および基材とを共押出し成形により積層する方法などが挙げられる。

以下に実施例を示して、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。例中の部および％は、特に断らないかぎり重量基準を意味する。

極限粘度 $[\eta]$ は、ウベローデ型粘度計を用い、テトラリンを溶媒として 135℃ で測定した。

オレフィン系共重合体およびオレフィン系共重合体の変性物に係る分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ (GPC) を用い、ポリスチレン (分子量 688 ~ 400,000) 標準物質で校正した上で、下記条件にて求めた。なお、分子量分布は重量平均分子量 (以下、 M_w という) と数平均分子量 (以下、 M_n という) との比 (M_w/M_n) で評価した。

機種 Waters 製 150-C

カラム shodex packed column A-80M

測定温度 140℃

測定溶媒 オルトジクロロベンゼン

測定濃度 1mg/ml

オレフィン系共重合体中のビニルシクロヘキサン単位の含有量は、下記 ^{13}C -NMR 装置により求めた。

^{13}C -NMR 装置: BRUKER 社製 DRX600

測定溶媒: オルトジクロロベンゼンとオルトジクロロベンゼン- d_4

4:1 (容積比) 混合液

測定温度 135℃

無水マレイン酸の含有量は、試料の少量を加熱キシレンに溶解させ、無水アセトンで沈澱させることにより精製した後、再度キシレン溶液とし、フェノールフタレインを指示薬に用いて加温下 (110 から 120℃) に、0.01mol-NaOH メタノール溶液により滴定して求めた。なお、無水マレイン酸は二価の酸として、含有量の算出を行った。

[実施例 1]

<基材の製造>

ポリプロピレン (住友化学工業社製、ノーブレン AY564) を使用し、東洋精機 (株) 社製ラボプラストミル $\phi 20\text{mm}$ 押出し機 T-ダイス付にて 100 μm 厚みの成形フィルムを得、基材とした。

また、同じポリプロピレンを使用し、東芝社製 5.5 オンス射出成形機 (IS 100E) にて 2mm 厚みの成形シートを得、基材とした。

<オレフィン系共重合体の製造>

アルゴンで置換したオートクレーブ中にビニルシクロヘキサン (以下、VCH という) 441 部、脱水トルエン 1241 部を投入した。30℃に昇温後、プロピレンを 0.4MPa 仕込んだ。メチルアルモキサンのトルエン溶液 [東ソー・アクゾ (株) 製 MMAO、Al 原子換算濃度 6%] 14 部を仕込み、つづいて イソプロピリデンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド [Boulder 社製] 0.0087 部を脱水トルエン 8 部に溶解したものと上記のメチルアルモキサンのトルエン溶液 1 部とを予め混合したものを投入し 40 分攪拌した。得られた反応液をメタノール 約 5000 部中に投じ、沈殿した白色固体を濾取した。該固体をメタノールで洗浄後、減圧乾燥した結果、プロピレン・ビニルシクロヘキサン共重合体 (B-1) 243 部を得た。

該共重合体 (B-1) の $[\eta]$ は 0.18 dl/g で、 M_n は 10,000、分子量分布 (M_w/M_n) は 2.1、融点 (T_m) は 116℃、ガラス転移点 (T_g) は -5℃、共重合体 (B-1) における VCH 単位の含有量は 3 モル%であった。

<オレフィン系共重合体変性物の合成>

耐圧反応容器にキシレン 200 部および共重合体 (B-1) 25 部を仕込み、反応容器内の窒素置換し、反応溶液を 140℃に昇温したのち 1 時間攪拌して、均一の共重合体 (B-1) / キシレン溶液を得た。続いて、無水マレイン酸 25 部をキシレン 200 部に溶解した溶液と、2,5-ジメチル-2,5-ジ (tert-ブチルパーオキシ) ヘキサン 1.48 部をキシレン 30 部に溶解した溶液を別々の導管から 4 時間かけて反応容器内に供給した。更に 2 時間攪拌を続けたのち、室温付近まで冷却した。得られた反応液を多量のアセトン中に滴下し、目的のプロピレン・ビニルシクロヘキサン共重合体無水マレイン酸変性物 (B-2) を含む濾取物を得た。濾取物を 80℃、12 時間、減圧乾燥し、変性物 (B-2) を

17.6部得た。この変性物(B-2)の無水マレイン酸のグラフト重合量は2.12%、該変性物(B-2)をGPCで測定した結果、重量平均分子量(Mw)=20,000、数平均分子量(Mn)=10,000、および分子量分布(Mw/Mn)=2.0であった。

<接着剤および積層体の製造>

熱プレス成形機にて、温度180℃、圧力5MPaの条件で、鋼板(4mm厚み)/アルミ板(200μm)/ポリテトラフルオロエチレンシート(200μm)/(B-2)+50μmPET(ポリエチレンテレフタレート)型枠/ポリテトラフルオロエチレンシート(200μm)/アルミ板(200μm)/鋼板(4mm厚み)の構成でプレス加工を実施し、ポリテトラフルオロエチレンシートをはずして、(B-2)を有効成分とするシート状の接着剤を得た。

次に、上からアルミ箔、基材(100μm厚みのポリプロピレンフィルム)、シート状の接着剤、基材(2mm厚みのポリプロピレンシート)およびアルミ箔を順次積層し、ヒートシールテスター(テスター産業社製)にて、上部より180℃、0.3MPaの圧力で3秒間保持し積層体の一部(25mm幅)を接着した。得られた積層体のアルミ箔を剥がし、温度23℃、湿度50%にて1時間静置した。その後、積層体を10mm幅×100mm長さ(接着長さ25mm)に切り出し、温度23℃、湿度50%にて接着していない部分をつかみ、剥離速度100mm/秒、剥離角度180°でピール剥離試験を実施したところ、ポリプロピレンに対する剥離強度は8.6(N/10mm)であった。結果を表1にまとめる。

[実施例2]

オレフィン系共重合体の製造において、ビニルシクロヘキサン441部を110部に、トルエン1241部を43部に、メチルアルモキサンのトルエン溶液[東ソー・アクゾ(株)製MMAO、Al原子換算濃度6%]14部を5部に、イソプロピリデンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド[Boulder社製]0.0087部を脱水トルエン8部に溶解したものをイソプロピリデンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド[Boulder社製]0.00

43部を脱水トルエン 8部に溶解したものに、攪拌時間40分を60分に変えた以外は実施例1と同様に行なった。結果を表1に示す。なお、得られたプロピレン・ビニルシクロヘキサン共重合体は45部であり、該共重合体の $[\eta]$ は0.16 dl/gで、 M_n は9,000、分子量分布(M_w/M_n)は2.2、融点(T_m)は93℃、ガラス転移点(T_g)は-8℃、該共重合体におけるVCH単位の含有量は7.6モル%であった。

〔実施例3〕

オレフィン系共重合体の製造において、ビニルシクロヘキサン441部を110部に、トルエン1241部を37部に、メチルアルモキサンのトルエン溶液〔東ソー・アクゾ(株)製MMAO、Al原子換算濃度 6%〕14部を10部に、攪拌時間40分を90分に変えた以外は実施例1と同様に行なった。結果を表1に示す。なお、得られたプロピレン・ビニルシクロヘキサン共重合体は83部であり、該共重合体の $[\eta]$ は0.14 dl/gで、 M_n は7,000、分子量分布(M_w/M_n)は2.3、融点(T_m)は97℃、ガラス転移点(T_g)は3℃、該共重合体におけるVCH単位の含有量は13モル%であった。

〔比較例1〕

実施例1で得られたオレフィン系共重合体を実施例1と同様にシート状の接着剤として製造した。続いて、実施例1と同様に積層体を製造し、ポリプロピレンに対する剥離強度を測定した。結果を表1に示す。

〔比較例2〕

実施例2で得られたオレフィン系共重合体を実施例1と同様にシート状の接着剤として製造した。続いて、実施例1と同様に積層体を製造し、ポリプロピレンに対する剥離強度を測定した。結果を表1に示す。

〔比較例3〕

実施例3で得られたオレフィン系共重合体を実施例1と同様にシート状の接着

剤として製造した。続いて、実施例 1 と同様に積層体を製造し、ポリプロピレンに対する剥離強度を測定した。結果を表 1 に示す。

〔比較例 4〕

＜エチレンとスチレンのオレフィン系共重合体の製造＞

オートクレープ（重合器）の内部温度を 50℃に保ちながら、重合機下部からヘキサンを 84.7 部/時間、エチレン 2.8 部/時間、スチレン 4.15 部/時間の速度で連続的に供給した。触媒としてイソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロリド、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、およびトリイソブチルアルミニウムをそれぞれ 0.000348 部/時間、0.001081 部/時間、0.006912 部/時間の速度で重合器下部から重合器中に連続的に供給した。

一方、重合器上部から重合器中の重合液が重合器内部容量となるように連続的に重合液を抜き出した。重合器から抜き出した重合液に少量のエタノールを添加して重合反応を停止させ、脱モノマー、水洗浄後、大量の水中でスチームにより溶媒を除去してオレフィン系共重合体を取り出し、80℃で昼夜減圧乾燥した。

前項で得られたオレフィン系共重合体を実施例 1 と同様にシート状の接着剤として製造した。続いて、実施例 1 と同様に積層体を製造し、積層体のポリプロピレンに対する剥離強度を測定した。結果を表 1 にまとめた。

表 1

			実施例			比較例			
			1	2	3	1	2	3	4
オレフィン系共重合体変性物	名称 (mol%)	ブチレン	(97)	(92.4)	(87)	ブチレン	(97)	(92.4)	(87)
		エチレン							(84)
	名称 (mol%)	VCH	VCH	VCH	VCH	VCH	VCH	VCH	スチレン
			(3)	(7.6)	(13)	(3)	(7.6)	(13)	(16)
	E s		-1.81	-1.81	-1.81	-1.81	-1.81	-1.81	-1.01
		B	1.91	1.91	1.91	1.91	1.91	1.91	1.71
	無水マリン酸 グラフト量(wt%)		2.12	2.82	1.74	0	0	0	0
	Mn		10,000	9,000	9,000	10,000	9,000	7,000	204,000
	Mw/Mn		2.0	2.0	1.7	2.2	2.2	2.3	2.9
	積層体 剥離強度 (N/cm)		8.6	8.5	9.6	5.9	2.6	2.7	1.9

本発明のオレフィン系共重合体変性物は、例えば、接着剤、粘着剤、接着剤の改質剤、ヒートシール剤、塗料、塗料用プライマー、フィルム、シート、構造材料、建築材料、自動車部品、電気・電子製品、包装材料などに使用し得る。

本発明の接着剤は、ポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂などの基材に対して著しく優れた接着性を有する。また、本発明の接着剤の上に、例えば、加飾フィルムを積層したり、塗料を塗布することにより、包装用材料、建築用材料、家電製品のハウジング、バンパー、ドアモール、ドアミラー、ドアアンダーカバー等の自動車外装用ポリプロピレン系樹脂積層体、電子部品などに利用し得る。

請求の範囲

1. 直鎖状 α -オレフィン及び／又はエチレンから誘導される繰り返し単位と、下記ビニル化合物（I）又は（II）から誘導される繰り返し単位とを含有するオレフィン系共重合体に、アルケニル芳香族炭化水素及び／又は不飽和カルボン酸類をグラフト重合せしめてなることを特徴とするオレフィン系共重合体変性物。

ビニル化合物（I）： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ で表され、置換基Rの立体パラメータEsが -1.64 以下であり、かつ置換基Rの立体パラメータB1が 1.53 以上であるビニル化合物。

ビニル化合物（II）： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}'$ で表され、置換基R'が2級アルキル基または3級アルキル基であるビニル化合物。

2. ビニル化合物（I）の置換基Rが、環状アルキル基であることを特徴とする請求項1に記載のオレフィン系共重合体変性物。

3. ビニル化合物（I）が、ビニルシクロヘキサンであることを特徴とする請求項1又は2に記載のオレフィン系共重合体変性物。

4. オレフィン系共重合体が、エチレンとビニル化合物（I）とのオレフィン系共重合体であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のオレフィン系共重合体変性物。

5. 直鎖状 α -オレフィンがプロピレンであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のオレフィン系共重合体変性物。

6. アルケニル芳香族炭化水素がスチレンであり、不飽和カルボン酸類が無水マレイン酸であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のオレフィン系共重合体変性物。

7. 請求項1～6のいずれかに記載のオレフィン系共重合体変性物を有効成分とする接着剤。

8. 請求項7に記載の接着剤を使用することを特徴とする基材の接着方法。

9. 請求項7に記載の接着剤と基材とを積層してなることを特徴とする積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/08002

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08F255/00, C09J151/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08F255/00, C09J151/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 59-164316 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 17 September, 1984 (17.09.84), Claim 6 (Family: none)	1-9
A	JP 9-3124 A (Ube Industries, Ltd.), 07 January, 1997 (07.01.97), Full text (Family: none)	1-9
A	JP 8-217835 A (Ube Industries, Ltd.), 27 August, 1996 (27.08.96), Full text (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
18 October, 2002 (18.10.02)

Date of mailing of the international search report
29 October, 2002 (29.10.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08002

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 60-152519 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 10 August, 1985 (10.08.85), Full text (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F255/00, C09J151/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F255/00, C09J151/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 59-164316 A(三井石油化学工業株式会社)1984.09.17, 特許請求の範囲第6項 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 9-3124 A(宇部興産株式会社)1997.01.07, 全文献 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 8-217835 A(宇部興産株式会社)1996.08.27, 全文献 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 60-152519 A(日本合成ゴム株式会社)1985.08.10, 全文献 (ファミリーなし)	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.10.02

国際調査報告の発送日

29.10.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中島 庸子

4 J

8 4 1 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3455